

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-248236

(43)Date of publication of application : 07.12.1985

(51)Int.Cl.

B01J 37/02
B01D 53/36
B01J 23/10
B01J 23/56
B01J 35/04
C04B 41/87

(21)Application number : 59-106076

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 25.05.1984

(72)Inventor : OKADA AKIHIDE
MINE JUNICHI

(54) PROCESS FOR FORMING POROUS ALUMINA COATING FILM ON MONOLITHIC CARRIER

(57)Abstract:

PURPOSE: To let a catalyst to exhibit sufficiently high O₂-storing effect by prepg. the catalyst by coating slurry contg. solid components comprising activated alumina and a specified Ce salt, and drying and calcining the coated material.

CONSTITUTION: The slurry contg. activated alumina and powdery solid component of Ce salt which is scarcely soluble in water and forms an oxide of Ce by calcining in the air is coated on a monolithic carrier. Then, activated alumina film having many macropores having $\geq 0.1\mu$; pore size is formed on the carrier by drying and calcining the carrier, and Ce is deposited to the macropores selectively at the same time. Suitable Ce salt which forms Ce oxide is Ce oxalate and Ce carbonate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

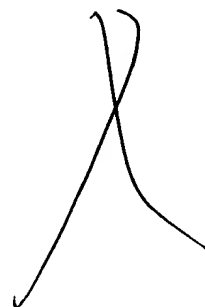
[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-248236

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)12月7日

B 01 J 37/02
 B 01 D 53/36
 B 01 J 23/10
 23/56
 35/04
 C 04 B 41/87

104

7059-4G
 A-8516-4D
 7059-4G
 7059-4G
 7059-4G
 7412-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 モノリス型構造担体への多孔性アルミナ被膜の形成方法

⑮ 特 願 昭59-106076

⑯ 出 願 昭59(1984)5月25日

⑰ 発 明 者 岡 田 晃 英 横須賀市夏島町1番地 日産自動車株式会社追浜工場内
 ⑰ 発 明 者 峰 純 一 横須賀市夏島町1番地 日産自動車株式会社追浜工場内
 ⑱ 出 願 人 日産自動車株式会社 横浜市神奈川区宝町2番地
 ⑲ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

(従来技術)

1. 発明の名称 モノリス型構造担体への多孔性
 アルミナ被膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

1. モノリス型構造担体の表面に、活性アルミナおよび水に溶解性であつて空気中で焼成することによりセリウム酸化物を生成するセリウム塩の固形成分を含むスラリーを被着させた後、乾燥し、焼成することを特徴とするモノリス担体への多孔性アルミナ被膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

この発明は内燃機関等の排出ガスを浄化する触媒、特に排出ガス中に含まれる炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)および窒素酸化物(NOx)三成分を同時に浄化する触媒に用いられるモノリス型構造担体へ活性アルミナ被膜を形成する方法に関するものである。

モノリス型構造担体へ活性アルミナ被膜を形成する従来方法としては、例えばコロイド状ペーマイトと比表面積の大きい活性アルミナ粒子とから水性組成物を調製し、これをモノリス型構造担体に均一に付着させる方法(特公昭50-9749号)あるいはアルミナ水和物ヒドロゲルを乾燥させた後、再度水に分散させ水性組成物を調製し、この組成物を担体に付着させる方法(米国特許第8264228号)などがある。

しかしながら、このような従来のアルミナ被膜形成法にあつては、アルミナ粒子に形成される細孔は、直径0.1μ以下のものが多く、直径0.1μ以上のマクロ孔は比較的少ない上、ペーマイト等の熱分解によつて生ずる微細なアルミナ粒子によつてマクロ孔が覆われてしまうため、このようなアルミナ被膜を施した担体を自動車等の排ガス浄化用触媒として用いるとガス拡散が阻害される等の不都合を生ずる。さらに、直径0.1μ以下の細孔は例えば燃料やエンジンオイル中に含まれるリ

ンや鉛等による被毒物質により閉塞され、その結果長期間使用することによる性能低下が生ずるという問題点があつた。

一方、アルミナ被膜に酸素(O_2)ストレージ効果をもつ、セリウム等の希土類酸化物を添加することによつて、触媒性能が向上することが知られており、その添加方法として、例えば硝酸セリウム等の水溶性希土類元素の塩を含む水溶液にアルミナ被膜を浸漬し、乾燥、焼成する方法が提案されている。

しかしながら、このような従来の希土類元素添加方法にあつては活性アルミナの耐熱性を向上させるために、例えばセリウムを少量(活性アルミナに対し1〜5重量%程度)添加する場合には性能の向上がみられるが、十分な O_2 ストレージ効果をもたせるためにセリウムを多量添加すると、セリウムは活性アルミナの細孔内に担持されるため、活性アルミナの細孔容積、比表面積を減少せしめ、また前記の如き被毒物質による細孔閉塞により、 O_2 ストレージ効果が十分に発揮されないため、逆

に触媒性能が悪化するという問題点があつた。

(発明の目的)

この発明はこのような従来の問題点に着目してなされたもので、活性アルミナおよび水に難溶性であつて空気中で焼成することにより、セリウム酸化物を生成するセリウム塩の粉末固形成分を含むスラリーをモノリス型構造担体に被着させた後、該スラリーの被着した担体を乾燥し、焼成することによつて細孔直径 0.1μ 以上のマクロ孔を多数有する活性アルミナ被膜を担体に形成させると同時にセリウムをマクロ孔に選択的に担持させることを可能とするものであり、その結果上記問題点を解決することを目的とするものである。

(発明の構成)

この発明においては先ずモノリス型構造担体の表面に、先ず活性アルミナおよび水に難溶性であつて空気中の焼成によりセリウム酸化物を生成するセリウム塩の固形成分を含むスラリーを被着させる。

この際用いられるモノリス担体は通常コーディ

エライト質のものであるが、その他のセラミックス質のもの、例えば α -アルミナ、 μ -ライト等の無機質耐火物も用いられ、さらには耐熱性金属からなる一体型構造のものをも、モノリス担体として用いることができる。

また、モノリス担体に被着すべきスラリー液中の主成分である活性アルミナとしては、通常用いられている γ 、 δ 、 θ アルミナの他に ϵ 、 η 、 κ アルミナが用いられ、さらに χ 線回折により γ 、 δ 、 ϵ アルミナ等の中間アルミナが検出される程度のものであれば、 α -アルミナを含んでいるものも同様に用いられる。

次にスラリー中に含まれる水に難溶性であつて空気中で焼成することによりセリウム酸化物を生成するセリウム塩としては、硫酸セリウムおよび炭酸セリウムが好ましく用いられる。

かかるセリウム塩のスラリー液への添加量はアルミナ被膜に対してセリウムとして8重量%以上、好ましくは8〜40重量%の範囲とするのがよい。セリウム塩の添加量が8重量%未満では添加効果

が小さく、一方40重量%を越えても添加量増加に伴う効果がみられない。

この発明においては、上記活性アルミナとセリウム塩をバインダー成分に添加してスラリーをつくるが、バインダー成分として使用される物としては、水酸化アルミニウム、ベーマイト等のアルミナ水和物に硝酸、塩酸、酢酸等を加え、ゾル化させたものが用いられる。

この発明においてはこのようにして得られたスラリーを担体に被着した後、通常の方法で乾燥し、焼成する。

このようにこの発明は、活性アルミナあるいはモノリス担体上に形成された活性アルミナ被膜に、硝酸セリウム等のセリウム塩水溶液を含浸することによる従来のセリウム添加方法にかわるものであるが、活性アルミナの耐熱性を向上させる目的で活性アルミナの物性(比表面積、細孔容積)を低下させない範囲(アルミナに対しセリウムとして0〜5重量%程度)であればこの発明の方法と合わせて用いることができる。

この発明の方法によつて、アルミナ被膜の形成された担体は、直径0.1 μ m以上のマクロポアを多数有していて細孔閉塞に対して優れた耐性をもつと同時に、セリウム酸化物がマクロポアに選択的に担持されるため十分なO₂ストレージ効果を発揮するものである。従つてこの担体は内燃機関から排出されるガスの浄化用触媒の担体として極めて有効なものである。

(発明の実施例)

以下にこの発明の実施例を示す。

実施例 1

硝酸で安定化したアルミナゾル(アルミナ含有量10重量%)2500g中に、平均粒径10 μ mの活性アルミナ粉末(メジアン細孔径0.01 μ m)1000g、および平均粒径10 μ mの炭酸セリウム粉末118gを攪拌しながら徐々に添加し、均一なスラリーを調製した。

このスラリーにコーディエライト質から成るモノリス担体(四角セル、セル数800セル/in³、体積0.7ℓ、重量870g)を浸漬し、担体をス

(7)

実施例 2

炭酸セリウム粉末の添加量を1182gとした以外は実施例1と同様の方法で担体へアルミナ被膜を形成させ、触媒の調製を行ない触媒8を得た。

担体につき、アルミナコーティング量は170g/個であり、触媒の貴金属担持量は白金が0.141重量%、ロジウムが0.014重量%であつた。

実施例 3

使用する活性アルミナ粉末を予め硝酸セリウム溶液に浸漬し、乾燥、焼成することにより、セリウムをセリウム担持アルミナに対し8重量%担持したものに変えた以外は実施例2と同様の方法で担体へアルミナ被膜を形成させ、触媒の調製を行ない触媒4を得た。

担体につきアルミナコーティング量は170g/個であり、またこの触媒の貴金属担持量は、白金が0.148重量%、ロジウムが0.014重量%であつた。

実施例 5

添加するセリウム塩粉末を炭酸セリウム100g・

(9)

ラリーより引き上げ、セル内の余剰のアルミナスラリーを空気流で吹き払い除去した後、120℃で乾燥した。このコーティング操作を8回繰り返した後、450℃で焼成を行なつた。

このモノリス型担体のコーティング量は180g/個であつた。

この様にして得られた担体を、塩化白金酸と、塩化ロジウムの混合水溶液に浸漬して白金およびロジウムを担持させ、ついで120℃で乾燥した後600℃で焼成して触媒1を得た。

この触媒の貴金属担持量は、白金が0.144重量%、ロジウムが0.014重量%であつた。

実施例 2

炭酸セリウム粉末添加量を473gとした以外は実施例1と同様の方法で、担体へアルミナ被膜を形成させ、触媒の調製を行ない触媒2を得た。

担体のコーティング量は166g/個であり、触媒の貴金属担持量は白金が0.140重量%、ロジウムが0.014重量%であつた。

(8)

に変えた以外は実施例1と同様の方法で担体へアルミナ被膜を形成させ、触媒の調製を行ない触媒5を得た。

担体につきコーティング量は170g/個であり、触媒の貴金属担持量は、白金が0.140重量%、ロジウムが0.014重量%であつた。

実施例 6

炭酸セリウム粉末添加量を400gとした以外は実施例5と同様の方法で担体アルミナ被膜を形成させ、触媒の調製を行ない触媒6を得た。

担体につき、コーティング量は162g/個であり、触媒の貴金属担持量は、白金が0.140重量%、ロジウムが0.014重量%であつた。

実施例 7

炭酸セリウム粉末添加量を1000gとした以外は実施例5と同様の方法で担体へアルミナ被膜を形成させ、触媒の調製を行い触媒7を得た。

担体につきコーティング量は171g/個であり、この触媒の貴金属担持量は、白金が0.138重量%、ロジウムが0.018重量%であつた。

(10)

実施例 8

使用する活性アルミナ粉末を、予め硝酸セリウム溶液に浸漬し乾燥、固化することにより、セリウムをセリウム担持アルミナに対し3重量%担持したものに換えた以外は実施例6と同様の方法で担体へアルミナ被膜を形成させ、触媒の調製を行ない触媒8を得た。

担体につきコーティング量は178g/個であり、触媒の貴金属担持量は、白金が0.136重量%、ロジウムが0.018重量%であつた。

比較例 1

アルミナスラリーに、炭酸セリウム粉末、あるいは炭酸セリウム粉末の添加を行なわなかつた以外は実施例1と同様の方法で担体へアルミナ被膜を形成させ、触媒の調製を行ない触媒Aを得た。

担体につきコーティング量は164g/個であり、触媒の貴金属担持量は白金が0.145重量%、ロジウムが0.014重量%であつた。

比較例 2

使用する活性アルミナ粉末を、予め硝酸セリウ

(11)

ム溶液に浸漬し、乾燥、焼成することにより、セリウムをセリウム担持アルミナに対し20重量%担持したものとした以外は比較例1と同様の方法で担体へアルミナ被膜を形成させ、触媒の調製を行ない触媒Dを得た。

担体につき、コーティング量は164g/個であり、触媒の貴金属担持量は白金が0.148重量%、ロジウムが0.015重量%であつた。

比較例 5

添加した炭酸セリウムの量を50gとした以外は、実施例1と同様の方法で担体へアルミナ被膜を形成させ、触媒の調製を行ない触媒Eを得た。

担体につきコーティング量は160g/個であり、触媒の貴金属担持量は白金が0.144重量%、ロジウムが0.0144重量%であつた。

実施例 9

添加した炭酸セリウムの量を2010gとした以外は、実施例1と同様の方法で担体へアルミナ被膜を形成させ、触媒の調製を行ない触媒9を得た。

担体につきコーティング量は166g/個であり、

(13)

ム溶液に浸漬し乾燥、焼成することにより、セリウムをセリウム担持アルミナに対し3重量%担持したものに換えた以外は比較例1と同様の方法で担体へアルミナ被膜を形成させ触媒の調製を行ない触媒Bを得た。

担体につきコーティング量は170g/個であり、またこの触媒の貴金属担持量は白金が0.142重量%、ロジウムが0.014重量%であつた。

比較例 3

使用する活性アルミナ粉末を、予め硝酸セリウム溶液に浸漬し乾燥、焼成することにより、セリウムをセリウム担持アルミナに対し10重量%担持したものとした以外は比較例1と同様の方法で担体へアルミナ被膜を形成させ、触媒の調製を行ない触媒Cを得た。

担体につきコーティング量は166g/個であり、またこの触媒の貴金属担持量は白金が0.145重量%、ロジウムが0.014重量%であつた。

比較例 4

使用する活性アルミナ粉末を、予め硝酸セリウ

(12)

ム溶液に浸漬し、乾燥、焼成することにより、セリウムをセリウム担持アルミナに対し20重量%担持したものとした以外は比較例1と同様の方法で担体へアルミナ被膜を形成させ、触媒の調製を行ない触媒Dを得た。

比較例 6

添加する炭酸セリウムの量を50gとした以外は、実施例5と同様の方法で担体へアルミナ被膜を形成させ、触媒の調製を行ない触媒Fを得た。

担体につきコーティング量は162g/個であり、触媒の貴金属担持量は、白金が0.146重量%、ロジウムが0.015重量%であつた。

実施例 10

添加する炭酸セリウムの量を1700gとした以外は、実施例5と同様の方法で担体へアルミナ被膜を形成させ、触媒の調製を行ない触媒10を得た。

担体につきコーティング量は169g/個であり、触媒の貴金属担持量は、白金が0.143重量%、ロジウムが0.014重量%であつた。

比較例 7

使用する活性アルミナ粉末を予め硝酸セリウム溶液に浸漬し、乾燥、焼成することによりセリウ

(14)

ムをセリウム担持アルミナに対し20重量%担持したものとした以外は、実施例6と同様の方法で担体へアルミナ被膜を形成させ、触媒の調製を行ない触媒Gを得た。

担体につき、コーティング量は165g/個であり、触媒の貴金属担持量は、白金が0.145重量%、ロジウムが0.014重量%であつた。

実施例 11

実施例2と同様の方法で、担体へアルミナ被膜を形成させた後、担体を塩化白金酸、塩化ロジウム、および塩化パラジウムの混合水溶液に浸漬し、白金、ロジウム、パラジウムを担持し、ついで120℃で乾燥した後、600℃で焼成し触媒11を得た。

担体につき、コーティング量は167g/個であり、触媒の貴金属担持量は、白金が0.077重量%、ロジウムが0.014重量%、パラジウムが0.071重量%であつた。

実施例 12

実施例6と同様の方法で、担体へアルミナ被膜

を形成させた後、実施例9と同様の方法で触媒を調製し触媒12を得た。

担体につき、コーティング量は163g/個であり、触媒の貴金属担持量は、白金が0.074重量%、ロジウムが0.015重量%、パラジウムが0.073重量%であつた。

比較例 9

比較例1と同様の方法で、担体にアルミナ被膜を形成させた後、実施例9と同様の方法で触媒を調製した触媒Iを得た。

担体につき、コーティング量は162g/個であり、触媒の貴金属担持量は、白金が0.078重量%、ロジウムが0.014重量%、パラジウムが0.074重量%であつた。

比較例 10

比較例4と同様の方法で、担体にアルミナ被膜を形成させた後、実施例9と同様の方法で触媒を調製し触媒Jを得た。

担体につき、コーティング量は166g/個であり、触媒の貴金属担持量は、白金が0.075重

(15)

量%、ロジウムが0.014重量%、パラジウムが0.074重量%であつた。

参考例 1

実施例2と同様の方法で、アルミナスラリーを調製した後、スラリーを磁性ざらに流し取り、120℃で乾燥後、650℃で焼成して厚さ0.5mm程度のアルミナ被膜を形成し、細孔分布測定用試料(I)とした。

参考例 2

実施例6と同様の方法で調製したアルミナスラリーを用い、参考例1と同様の方法で細孔分布測定用試料(ロ)を作成した。

参考例 3

比較例1と同様の方法で調製したアルミナスラリーを用い、参考例1と同様の方法で細孔分布測定用試料(ハ)を作成した。

参考例 4

比較例4と同様の方法で調製したアルミナスラリーを用い、参考例1と同様の方法で細孔分布測定用試料(ニ)を作成した。

(17)

(16)

試験例 1

実施例1～12より得た触媒1～12、比較例1～10より得た触媒A～Jにつき、下記の条件で耐久を行い10モードエミッションの浄化率を測定した。結果を表1に示す。

耐久試験条件

触 媒	モノリス型貴金属触媒
触媒ガス出口温度	750℃
空間速度	約 17万H ⁻¹
耐久時間	100H
エンジン	排気量 2200cc
触媒入口ガス濃度	CO : 0.4 ~ 0.6 % O ₂ : 0.5 ± 0.1 % NO : 2500 PPM HC : 1000 PPM CO ₂ : 14.9 ± 0.1 %

10モード評価車両

日産自動車(株)製乗用車パルサー (排気量 1500cc)

(18)

試験例 2

参考例 1, 2 より得た細孔分布測定用試料 (イ)、
(ロ) および参考例 3, 4 より得た細孔分布測定用
試料 (ハ)。(ニ)につき、市販の水銀圧入式細孔容
積測定装置 (水銀ポロシメーター) を用いて細孔
分布を測定した。
結果を第 1 図に示す。

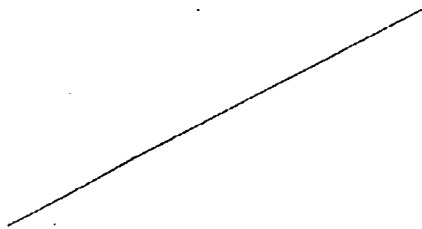


表 1

触媒名	セリウム原料	金属換算担持量 (g/担)				浄化率 (%)			備 考
		Ge	Pt	Rh	Pd	HC	CO	NO	
1	硫酸セリウム	7.7	0.76	0.07	-	82	68	70	実施例 1
2	"	27.3	0.75	0.09	-	91	70	86	" 2
3	"	53.7	0.76	0.09	-	89	75	79	" 3
4	硝酸セリウム	4.3	0.79	0.08	-	91	74	83	" 4
	硫酸セリウム	28.0							
5	炭酸セリウム	8.8	0.81	0.08	-	79	64	69	" 5
6	"	28.7	0.75	0.07	-	88	70	79	" 6
7	"	54.0	0.75	0.07	-	82	73	76	" 7
8	硝酸セリウム	4.5	0.75	0.07	-	88	72	77	" 8
	炭酸セリウム	29.5							
9	硫酸セリウム	70.1	0.78	0.08	-	82	70	74	" 9
10	炭酸セリウム	71.4	0.77	0.08	-	82	71	70	" 10
11	硫酸セリウム	27.5	0.41	0.08	0.38	90	69	79	" 11
12	炭酸セリウム	28.8	0.89	0.08	0.39	88	64	77	" 12
A	-	0	0.77	0.08	-	86	48	67	比較例 1
B	硝酸セリウム	4.3	0.77	0.08	-	68	50	59	" 2
C	"	14.4	0.78	0.08	-	55	46	48	" 3
D	"	27.8	0.79	0.08	-	44	39	43	" 4
E	硫酸セリウム	4.0	0.76	0.07	-	59	53	61	" 5
F	炭酸セリウム	4.1	0.78	0.08	-	62	51	60	" 6
G	硝酸セリウム	28.3	0.80	0.08	-	67	60	65	" 7
	硫酸セリウム	27.5							
H	硝酸セリウム	28.0	0.75	0.08	-	65	58	60	" 8
	炭酸セリウム	27.2							
I	-	0	0.89	0.07	0.39	66	42	44	" 9
J	硝酸セリウム	28.1	0.40	0.08	0.40	48	35	37	" 10

(20)

第1図から明らかなように、この発明の方法によつて得られるコーティング被膜は、直径0.1 μ m以上のマクロポアを多数有しており、また、表1から明らかなように、この発明の方法によつて、アルミナ被膜の形成された担体を用いて触媒を調製した場合、自動車排ガス中に含まれるNO、CO、NOの10モード浄化率が大幅に向上した。(発明の効果)

以上説明してきたように、この発明のモノリス型格造担体への多孔性アルミナ被膜の形成方法は、担体の表面に、活性アルミナおよび特定のセリウム塩の固形成分を含むスラリーを被着させた後、乾燥し、焼成するという構成にしたため、得られた担体は、直径0.1 μ m以上のマクロポアを多数有しており、セリウム酸化物がマクロポアに担持され、十分なO₂ストレージ効果を発揮するという効果が得られ、もつてこの担体を用いた触媒は内燃機関から排出されるガス浄化用触媒として極めて優れた特性を発揮するという効果が合せて得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は参考例1～4の試料の細孔分布測定結果を示す曲線図である。

特許出願人 日産自動車株式会社

代理人弁理士 杉 村 暁 秀



同 弁理士 杉 村 興 作



(2 1)

(2 2)

第 1 図

